

**Abstract:**

Source: JP2003001070A2

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of easily and cost effectively obtaining hydrogen peroxide water of having the total organic carbon content of <3 ppm.  
**SOLUTION:** The hydrogen peroxide water of 41 to 75 wt.% is treated with a reverse osmosis membrane and is diluted by water to a prescribed concentration.

**Claims of JP2003001070:**

## Machine\_translation\_Claims:

Claim 1 The purification approach of the hydrogen peroxide solution characterized by processing hydrogen peroxide solution by the reverse osmotic membrane 41 to 75% of the weight, and diluting with water to predetermined concentration in the approach of removing the organic substance in hydrogen peroxide solution.

**Description of JP2003001070:**

## Machine\_translation Detailed Description of the Invention:

0001

Field of the Invention This invention relates to the purification approach of hydrogen peroxide solution useful to washing of a wafer etc. in semi-conductor industry.

0002

Description of the Prior Art High integration of the latest semi-conductor is remarkable, and, as for hydrogen peroxide solution, high grade-ization is called for further. Although current and a hydrogen peroxide are manufactured by the so-called anthraquinone method, the inorganic substance originating in the organic substance originating in the actuation solution which used the hydrogen peroxide obtained by this approach in the manufacture process, equipment construction material, a catalyst, etc. is contained. The approach from which the ionicity matter is removed with ion exchange resin in an inorganic substance, and the approach by which particulate matter is removed with filters are learned. The approach from which the organic substance is removed by solvent cleaning, distillation, or adsorption resin is learned.

0003 In recent years, the method of removing the organic substance, an inorganic substance, or both by the reverse osmotic membrane method is proposed. For example, it is indicated by a U.S. Pat. No. 4,879,043 number, JP,10-330102,A, the patent No. 2976776 official report, etc. However, it is difficult for any purification approach for total-organic-carbon concentration to obtain less than 3 ppm hydrogen peroxide solution. Even if it

processes again the hydrogen peroxide solution processed by the reverse osmotic membrane by the reverse osmotic membrane, the organic substance is hardly removed. However, in order to remove the organic substance further, since plant-and-equipment investment is remove / adsorption resin further needed, an economical burden becomes large.

0004

Problem(s) to be Solved by the Invention This invention solves the technical problem of the conventional technique, and aims to let total-organic-carbon concentration obtain the hydrogen peroxide solution reduced to less than 3 ppm using a reverse osmotic membrane.

0005

Means for Solving the Problem this invention persons reached that total-organic-carbon concentration can be efficiently reduced by diluting to concentration predetermined with water, and header this invention, after processing the hydrogen peroxide solution which contained the hydrogen peroxide 41 to 75% of the weight by the reverse osmotic membrane, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. That is, in the approach of removing the organic substance in hydrogen peroxide solution, this invention processes hydrogen peroxide solution by the reverse osmotic membrane 41 to 75% of the weight, and relates to the purification approach of the hydrogen peroxide solution characterized by diluting with water to predetermined concentration.

0006

Embodiment of the Invention As a gestalt of a reverse osmotic membrane, a flat film, the pleat film, the spiral film, the tube film, the rod film fine tube film, the spaghetti film, a hollow fiber, or the combination of these plurality is mentioned. As a raw material of a reverse osmotic membrane, a polyethyleneimine condensation product, cellulose acetate, A denaturation polyacrylonitrile, the poly Benz IMIDA pyrone, a polyether amide, A cellulose triacetate, a polyamide carboxylic acid, a bridge formation polyether, a bridge formation polyamide, Polyimide, the Pori Daimler Benz imidazole, sulfonation phenylene oxide, The poly piperazine amide, a polyethyleneimine toll, en diisocyanate, A polyethylene ISHIN acid chloride, sulfonation Polyful furil alcohol, sulfonation polysulfone, a polyether urea, polyvinyl alcohol, polysulfone, polyamide polyvinyl alcohol, sulfonation polyether sulphone, or a polyamide is illustrated. Asymmetric membrane or bipolar membrane is sufficient as a reverse osmotic membrane. The bipolar membrane of a reverse osmotic membrane which consists of a polyamide is desirable.

0007 The proof-pressure container with which the equipment which processes hydrogen peroxide solution by the reverse osmotic membrane carries out fixed support of the reverse osmotic membrane, and the equipment which refines a liquid by the reverse osmosis which has an application-of-pressure means are used. If it is within the limits which a reverse osmotic membrane permits as processing pressure force, satisfactory, it is usually 5 or less MPas, and is the range of 0.3-1.5MPa preferably. It is satisfactory if it is the last temperature which would promote the decomposition reaction of hydrogen peroxide solution as temperature at the time of processing. It is the range of -20-40 degrees C preferably. It is the range of 5 degrees C - 25 degrees C still more preferably.

0008 The raw material hydrogen peroxide solution made into the object of purification is a water solution containing 41 - 75% of the weight of a hydrogen peroxide, and the usual industrial use hydrogen peroxide also corresponds to this. In addition, the stabilizer which controls decomposition may be included. The ultrapure water which does not contain total carbon as much as possible is used for dilution after processing by the reverse osmotic membrane. Ultrapure water is manufactured with approaches and those combination, such as the ion exchange, distillation, a reverse osmotic membrane, or filtration. 0.1 ppm or less of total carbon concentration in ultrapure water are 1 ppm or less usually 0.01 ppm or less still more preferably preferably. By diluting with water, the hydrogen peroxide solution whose hydrogen-peroxide concentration is less than 32 % of the weight and whose total-organic-carbon concentration is less than 3 ppm can be obtained.

0009

Example Hereafter, although an example explains in more detail about this invention, this invention does not receive a limit according to this example.

the 62-% of the weight hydrogen peroxide solution whose example 1 total-organic-carbon concentration is 161.3 ppm -- the NITTO DENKO CORP. make -- the continuation dipping cel (film surface product 60cm<sup>2</sup>) of the flat film mold equipped with reverse osmotic membrane ES-10 was pressurized with the pump at 0.7MPa(s), it dipped at flow rate 0.45 l/h and the temperature of 10 degrees C, and high grade hydrogen peroxide solution was obtained. The total-organic-carbon concentration in the obtained hydrogen peroxide solution was 5.3 ppm. This was diluted with ultrapure water and the high grade hydrogen peroxide solution whose hydrogen-peroxide concentration is 30 % of the weight and whose total-organic-carbon concentration is 2.9 ppm was obtained.

0010 It carried out like the example 1 except having used for the raw material the 30-% of the weight hydrogen peroxide solution whose example of comparison 1 total-organic-carbon concentration is 62.4 ppm. The total-organic-carbon concentration in the obtained hydrogen peroxide solution was 5.0 ppm.

0011 It processed by the reverse osmotic membrane like the example 1 except having used for the raw material the hydrogen peroxide solution whose total-organic-carbon concentration obtained in the example of comparison 2 example 1 is 5.3 ppm. The total-organic-carbon concentration in the obtained hydrogen peroxide solution was 4.8 ppm.

0012 It carried out like the example 1 except having used for the raw material the hydrogen peroxide solution whose example 2 hydrogen-peroxide concentration is 62 % of the weight and whose total-organic-carbon concentration is 30.1 ppm. The total-organic-carbon concentration in the obtained hydrogen peroxide solution was 3.2 ppm. This was diluted with ultrapure water and the high grade hydrogen peroxide solution whose hydrogen-peroxide concentration is 30 % of the weight and whose total-organic-carbon concentration is 1.7 ppm was obtained.

0013

Effect of the Invention By this invention, how total-organic-carbon concentration obtains simple and economically less than 3 ppm hydrogen peroxide solution can be offered.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-1070

(P2003-1070A)

(43) 公開日 平成15年1月7日 (2003.1.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 01 D 61/02  
C 01 B 15/013

識別記号  
500

F I  
B 01 D 61/02  
C 01 B 15/013

テマコード(参考)  
500 4D006

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全3頁)

(21) 出願番号 特願2001-188721(P2001-188721)

(22) 出願日 平成13年6月21日 (2001.6.21)

(71) 出願人 000004466  
三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
(72) 発明者 小柳 賢司  
茨城県鹿島郡神栖町東和田35 三菱瓦斯化  
学株式会社鹿島工場内  
(72) 発明者 水谷 誠  
茨城県鹿島郡神栖町東和田35 三菱瓦斯化  
学株式会社鹿島工場内  
(74) 代理人 100117891  
弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素水の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 全有機炭素濃度が3 ppm未満の  
過酸化水素水を簡便かつ経済的に得る方法を提供する。

【解決手段】 41～75重量%過酸化水素水を  
逆浸透膜で処理し、水で所定の濃度に希釈する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】過酸化水素水中の有機物を除去する方法において、41～75重量%過酸化水素水を逆浸透膜で処理し、水で所定の濃度に希釈することを特徴とする過酸化水素水の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体工業においてウェハー等の洗浄に有用な過酸化水素水の精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近の半導体の高集積化は目覚しく、過酸化水素水は更に高純度化が求められている。現在、過酸化水素は、いわゆるアントラキノン法により製造されているが、この方法で得られる過酸化水素は、製造過程で使用した作動溶液に由来する有機物や装置材質、触媒等に由来する無機物が含まれている。無機物の中で、イオン性物質はイオン交換樹脂により除去される方法、粒子状物質はフィルター類で除去される方法が知られている。有機物は、溶剤洗浄、蒸留や吸着樹脂で除去される方法が知られている。

【0003】近年、逆浸透膜法によって有機物或いは無機物又は両者を除去する方法が提案されている。例えば米国特許4,879,043号、特開平10-330102号公報、特許第2976776号公報等に開示されている。しかし、いずれの精製方法も全有機炭素濃度が3 ppm未満の過酸化水素水を得ることが難しい。逆浸透膜で処理した過酸化水素水を再度逆浸透膜で処理してもほとんど有機物は除去されない。しかるに更に有機物を除去するには、吸着樹脂で除去するなど更に設備投資が必要となるので経済的な負担が大きくなる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の課題を解決し、逆浸透膜を用いて全有機炭素濃度が3 ppm未満に低減した過酸化水素水を得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、過酸化水素を41～75重量%含有した過酸化水素水を逆浸透膜で処理した後、水で所定の濃度に希釈することで全有機炭素濃度を効率的に低減できることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、過酸化水素中の有機物を除去する方法において、41～75重量%過酸化水素水を逆浸透膜で処理し、水で所定の濃度に希釈することを特徴とする過酸化水素水の精製方法に関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】逆浸透膜の形態としては、平膜、プリーツ膜、スパイラル膜、チューブ膜、ロッド膜ファインチューブ膜、スパゲティ膜または中空糸膜またはそ

れら複数の組合せが挙げられる。逆浸透膜の素材としては、ポリエチレンイミン縮合体、酢酸セルロース、変性ポリアクリロニトリル、ポリベンツイミダピロン、ポリエーテルアミド、三酢酸セルロース、ポリアミドカルボン酸、架橋ポリエーテル、架橋ポリアミド、ポリイミド、ポリベンツイミダゾール、スルホン化フェニレンオキシド、ポリビペラジンアミド、ポリエチレンイミントール、エンジソシアネート、ポリエチレンイシン酸クロリド、スルホン化ポリフルフリルアルコール、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテル尿素、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリアミドポリビニルアルコール、スルホン化ポリエーテルスルホンまたはポリアミドなどが例示される。逆浸透膜は非対称膜でも複合膜でもよい。逆浸透膜はポリアミドから成る複合膜が好ましい。

【0007】過酸化水素水を逆浸透膜で処理する装置は、逆浸透膜を固定支持する耐圧容器と加圧手段を有する逆浸透法により液体を精製する装置が用いられる。処理圧力としては逆浸透膜が許容する範囲内であれば問題なく、通常5 MPa以下であり、好ましくは0.3～1.5 MPaの範囲である。処理時の温度としては過酸化水素水の分解反応を助長するような温度でなければ問題ない。好ましくは-20～40℃の範囲である。さらに好ましくは5℃～25℃の範囲である。

【0008】精製の対象とする原料過酸化水素水は、41～75重量%の過酸化水素を含有する水溶液であり、通常の工業用過酸化水素もこれに該当する。なお、分解を抑制する安定剤を含んでいてもよい。逆浸透膜による処理後の希釈には、全炭素をできるだけ含まない超純水を用いる。超純水は、イオン交換、蒸留、逆浸透膜またはろ過などの方法及びそれらの組合せにより製造される。超純水中の全炭素濃度は、通常1 ppm以下、好ましくは0.1 ppm以下、さらに好ましくは0.01 ppm以下である。水で希釈することにより、過酸化水素濃度が32重量%未満、全有機炭素濃度が3 ppm未満である過酸化水素水を得ることができる。

## 【0009】

【実施例】以下、実施例により、本発明について更に詳しく説明するが、本発明はかかる実施例により制限を受けるものではない。

## 実施例1

全有機炭素濃度が161.3 ppmの62重量%過酸化水素水を日東電工株式会社製逆浸透膜ES-10を装着した平膜型の連続通液セル（膜面積60 cm<sup>2</sup>）にポンプで0.7 MPaに加圧し流量0.45 l/h、温度10℃で通液して高純度過酸化水素水を得た。得られた過酸化水素水中の全有機炭素濃度は5.3 ppmであった。これを超純水で希釈して、過酸化水素濃度が30重量%、全有機炭素濃度が2.9 ppmの高純度過酸化水素水を得た。

【0010】比較例1

全有機炭素濃度が62.4 ppmの30重量%過酸化水素水を原料に用いたこと以外は実施例1と同様に行つた。得られた過酸化水素水中の全有機炭素濃度は5.0 ppmであった。

【0011】比較例2

実施例1で得られた全有機炭素濃度が5.3 ppmの過酸化水素水を原料に用いたこと以外は、実施例1と同様に逆浸透膜で処理した。得られた過酸化水素水中の全有機炭素濃度は、4.8 ppmであった。

【0012】実施例2

過酸化水素濃度が6.2重量%、全有機炭素濃度が30.1 ppmの過酸化水素水を原料に用いたこと以外は実施例1と同様に行つた。得られた過酸化水素水中の全有機炭素濃度は3.2 ppmであった。これを超純水で希釈して、過酸化水素濃度が30重量%、全有機炭素濃度が1.7 ppmの高純度過酸化水素水を得た。

【0013】

【発明の効果】本発明により、全有機炭素濃度が3 ppm未満の過酸化水素水を簡便かつ経済的に得る方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山岸 健  
茨城県鹿島郡神栖町東和田35 三菱瓦斯化  
学株式会社鹿島工場内  
(72)発明者 奥田 典和  
茨城県鹿島郡神栖町東和田35 三菱瓦斯化  
学株式会社鹿島工場内

F ターム(参考) 4D006 GA03 HA41 KA72 KB30 MA01  
MA02 MA03 MC18 MC32 MC33  
MC39 MC45 MC51 MC52 MC54  
MC58 MC62 MC63 PA01 PB12  
PB70 PC01